

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-23976

⑤ Int.Cl.⁴C 09 D 3/82
C 08 G 77/30
C 09 D 5/00

識別記号

PMV
NUJ
PPM
115

庁内整理番号

7224-4J
6561-4J
7224-4J

④ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 固体材料処理剤

⑰ 特 願 昭61-167324

⑱ 出 願 昭61(1986)7月16日

⑲ 発 明 者 小 名 功 千葉県君津郡袖ヶ浦町久保田2848-46

⑲ 発 明 者 尾 崎 勝 千葉縣市原市桜台3-26-10

⑲ 出 願 人 トーレ・シリコン株 東京都中央区日本橋室町2丁目8番地
式会社

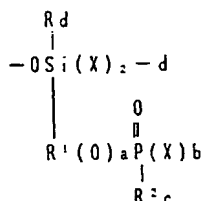
明 細 書

1. 発明の名称

固体材料処理剤

2. 特許請求の範囲

1分子中に少なくとも1個の式



(式中、R、R²は一価炭化水素基、R¹は炭素原子数2～6の二価炭化水素基、Xは炭素原子数1～4のアルコキシ基、aは0または1、bは1または2、cは0または1、dは0または1、b+cは2、ただしaが0の場合、bは2、cは0である)で示される基を有し、かつオルガノシロキサン単位の合計数が少なくとも3であるオルガノポリシロキサンを主剤とする固体材料処理剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は固体材料処理剤に関する。更に詳しくは、固体材料に耐久力のある帯電防止性およ

び親水性を付与することのできる固体材料処理剤に関する。

〔従来の技術〕

従来、リンのアルキルエステル基を含有するオルガノポリシロキサンとしては、オルガノポリシロキサンとリン酸エステル基含有アルコキシシランを水中で乳化重合したもの(特開昭60-248732号公報参照)、ハロゲン化アルキル基含有ジノチルポリシロキサンとリンのアルキルエステル化合物とを反応させたもの(特開昭59-48718号公報参照)が知られており、これらは成形物、シート状物、フォーム状物、繊維状物、粉状物などの固体材料処理剤として使用されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

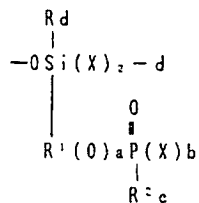
しかしながら、これらのオルガノポリシロキサンを固体材料に帯電防止性、親水性付与の目的で使用した場合、耐久性が十分でなく、水や有機溶剤により容易にその効果が失われるという欠点を有していた。

本発明は、上述した欠点を解消することを目的とし、固体材料に耐久力のある帯電防止性お

および親水性を付与することのできる固体材料処理剤を提供するものである。

[問題点を解決するための手段]

上記した目的は、1分子中に少なくとも1個の式

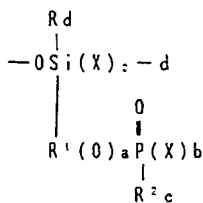


(式中、R、R²は一価炭化水素基、R¹は炭素原子数2～6の二価炭化水素基、Xは炭素原子数1～4のアルコキシ基、aは0または1、bは1または2、cは0または1、dは0または1、b+cは2、ただしaが0の場合、bは2、cは0である)で示される基を有し、かつオルガノシロキサン単位の合計数が少なくとも3であるオルガノポリシロキサンを主剤とする固体材料処理剤によって達成することができる。

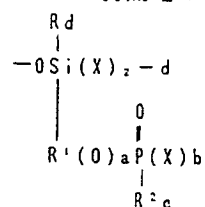
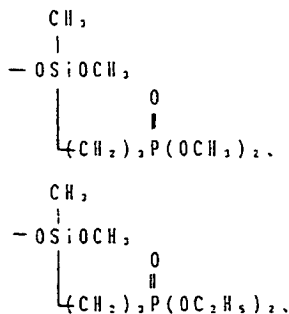
これを説明するに、本発明において主剤とされるオルガノポリシロキサンは、1分子中に少なくとも1個の式

Xは炭素原子数1～4のアルコキシ基であり、これにはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、メトキシエトキシ基などが例示される。1分子中のX基は同種であってもよく、また異種であってもよい。aは0または1、bは1または2、cは0または1、dは0または1、b+cは2、ただしaが0の場合、bは2、cは0である。

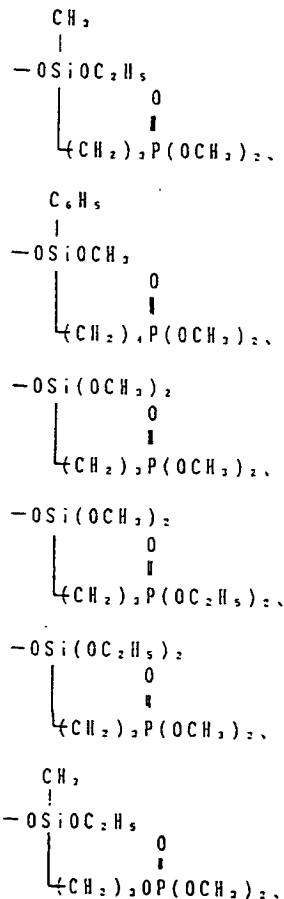
式

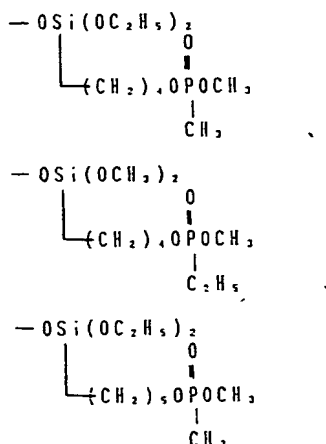
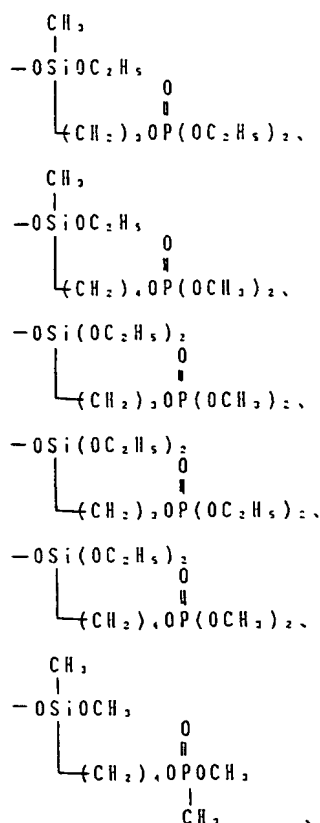


で示される基の具体例としては、



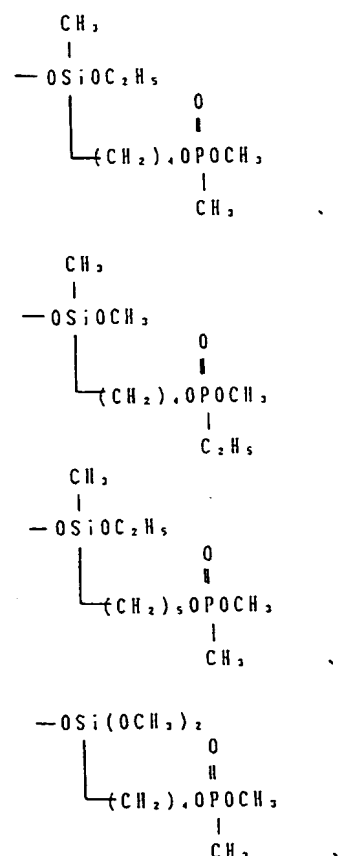
で示される基を有しかつオルガノシロキサン単位の合計数が少なくとも3であるオルガノポリシロキサンであり、固体材料への結合性、親和性を高め、かつ固体材料に帯電防止性および親水性を付与する作用がある。前記した式中、RおよびR²は一価炭化水素基であり、これにはメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基のようなアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基のようなアルケニル基、2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基、3・3・3-トリフルオロプロピル基のような置換アルキル基、フェニル基、トリル基のようなアリール基、または置換アリール基などが例示される。1分子中のRおよびR²は同種であってもよく、また異種であってもよい。R¹は炭素原子数2～6のアルキレン基であり、これにはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基などが例示される。





が例示される。

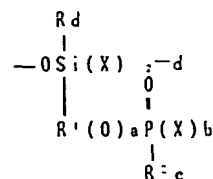
本オルガノポリシロキサンにおいて、他のオルガノシロキサン単位はモノオルガノシロキサン、ジオルガノシロキサン、トリオルガノシロキサン単位のいずれであってもよいが、ジオルガノシロキサン単位が好ましい。これらのオルガノシロキサン単位中、けい素原子に結合する有機基としては一価炭化水素基であり、これにはRで例示したものがあげられる。該オルガノシロキサン単位的具体例としては
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^{1/2}$ 、



$\text{CH}_3\text{SiO}^{3/2}$ 、 $\text{CH}_3\cdot\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiO}$ 、
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{SiO}^{3/2}$
 が例示される。

本オルガノポリシロキサンのオルガノシロキサン単位の合計数が少なくとも3であることが必要である。これは3未満であると、硬化皮膜が粗硬となり耐久性が不十分となるためである。オルガノシロキサンの合計数は、処理のしやすさの点から好ましくは、5～1000である。またジオルガノシロキサン単位の合計数が、50以上である場合には潤滑性が発現する。

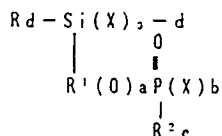
オルガノポリシロキサンの分子構造としては、直鎖状、分枝鎖状あるいは網状のいずれでもよい。また、末端基は特に制限されず、水酸基、トリアルキルシロキシ基、アルコキシシロキシ基が例示されるが、式



で示されるアルコキシシロキシ基であることが

好ましい。

本発明で用いられるオルガノポリシロキサンは例えば、式



で示されるオルガノシランと、少なくとも1個のけい素原子結合水酸基を有するオルガノポリシロキサンとを、該オルガノポリシロキサン中のけい素原子に結合する全水酸基数に対する該オルガノポリシラン中のけい素原子に結合する全アルコキシ基数の比が少なくとも2.0となるような割合で、40～180℃の温度で脱アルコール縮合反応させることにより得られる。

本発明の固体材料処理剤は、上述したオルガノポリシロキサンを単独あるいはそのまま水に溶解もしくは自己乳化させるかまたは適当な乳化剤、例えば高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコールポリオキシアルキレン付加物、高級脂肪酸ポリオキシアルキレン付加物、アルキルフェノー

錫、ジルコニウム等の有機酸塩等の触媒および/またはアミノ基含有アルコキシシラン、エポキシ基含有アルコキシシランのようなアルコキシシラン類、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、シラノール基含有オルガノポリシロキサン等を併用して処理を行なってもよい。

本発明の処理剤の適用対象である固体材料としては、各種繊維やその編織物、紙、天然もしくは合成皮革、セロハン、プラスチックフィルムなどのシート状物、合成樹脂フォームのようなフォーム状物、合成樹脂成形品、天然もしくは合成ゴム成形品、金属成形品、ガラス成形品、無機質粉体または合成樹脂粉体のような粉状物などが例示される。

前述した繊維としては、材質的には毛髪、羊毛、絹、麻、木綿、アスベストのような天然繊維、レーヨン、アセタートのような再生繊維、ポリエステル、ポリアミド、ビニロン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、スパンデックスのような合成繊維、ガラス繊維、カーボン繊維、シリコーンカーバイド繊維が例示される。形状的には、ステーブル、フィ

ルポリオキシアルキレン付加物、高級脂肪酸ソルビタンエステル等により乳化させて使用してもよい。

また、トルエン、キシレン、ベンゼン、n-ヘキサン、ヘプタン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ミネラルターベン、パークロルエチレン、トリクロロエチレン等の有機溶剤に溶解して使用してもよい。

本発明に係る処理剤を用いて固体材料に処理するには、スプレー、ロールコーティング、ハケ塗り、浸漬等の方法により行なわれる。付着量は、固体材料によって異なり特に限定されないが、固体材料に対し、0.01～10.0重量%付着させるのが一般的である。ついで常温放置、熱風吹付、加熱処理などにより固体材料に耐久力のある帯電防止性および親水性が発現する。

なお、本発明の処理剤には、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオレート、ジブチル錫ジラウレート、ステアリン酸ジルコニウムのような亜鉛、

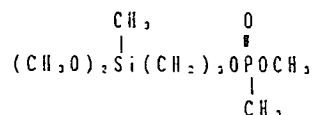
ラメント、トウ、糸が例示され、編織物として、編物、織物、不織布、樹脂加工布帛、これらの縫製品が例示される。

[実施例]

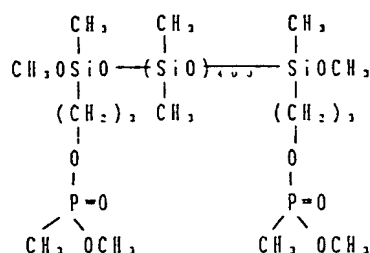
次に、本発明を実施例により説明する。実施例中、部および%とあるのは重量部および重量%を意味し、粘度は25℃における値である。

実施例1

攪はん機、温度計および還流冷却管を備えた1000mlの4つ口フラスコに、粘度1100センチストークスの両末端水酸基封鎖のジメチルポリシロキサン393.3gおよび式



で示されるアルコキシシラン6.7gを仕込み、系内を窒素置換した後、135～140℃で3時間脱アルコール縮合反応させた。得られたものは、赤外線吸収スペクトル分析および核磁気共鳴分析の結果より、粘度1800センチストークスを有する次の式



で示されるオルガノポリシロキサン(以下オルガノポリシロキサンAという)であることが確認された。

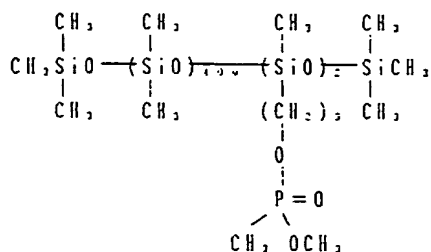
次にトルエン 999 部に本オルガノポリシロキサンA 1.0 部を加え、均一に溶解し処理液(A)を調製した。

この処理液にグリオキザール系レジン 3%を付着させたポリエステル 65%綿 35%から成るブロード生地(40×20cmの大きさ)を30秒間浸漬し、マングルで絞り率100%に調製後室温で10時間放置し乾燥させた。次に150℃のオーブンで5分間加熱処理をした。

かくして得られたオルガノポリシロキサン処理布を二分し、一方のオルガノポリシロキサン処理布を自動反転式洗濯機を用いて、次の条件で

リースタチックテストを使用して、摩擦対象布として綿布(カナキン3号)を用い、600回/分の回転により60秒後の摩擦電圧を測定した。

比較のため、オルガノポリシロキサンAの代わりに式



で示されるオルガノポリシロキサンB1部を用いた他は全く同様に各種処理および試験を行なった(比較例1)。

これらの結果を第1表に示した。本発明の処理剤による吸水性および帯電防止性の洗濯に対する耐久力は非常に良好であった。

実施例2

攪はん機、温度計および還流冷却管を備えた1000mlの4つ口フラスコに、粘度80センチストークスの両末端水酸基封鎖のジノテルポリシロキサン263.5gおよび式

浴 比 1:50

温 度 40℃

洗 剤 ニューホワイト

(ライオン株式会社製)

0.5%水溶液

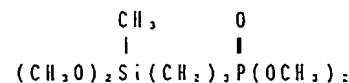
時 間 10分

1回洗濯後、水でのすすぎ(洗濯条件の洗剤を除いたもの)を2回実施して洗濯処理をした(これを1工程とする)。この工程を3回繰り返し、室温で乾燥させた。

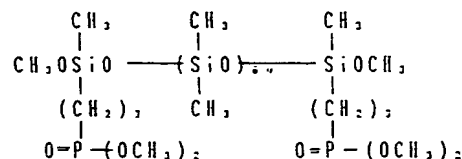
洗濯前および洗濯後(洗濯処理を3工程行なったもの)のオルガノポリシロキサン処理布を、口紙を敷いた上に平らに並べて、スポイトで一滴水を落とし、拡散されるまでの時間を測定して吸水性試験とした。

また、蛍光X線分析装置(理学電機工業社製)を使用して洗濯前後の処理布におけるけい素原子のカウント数の差から洗濯後のオルガノポリシロキサンの残存率(%)を求めた。

また帯電防止性試験として、洗濯前後のオルガノポリシロキサン処理布を20℃、相対湿度65%で1週間放置した後、京大化研式ロータ



で示されるアルコキシシラン31.5gを仕込み、系内を窒素置換した後、135~140℃で3時間脱アルコール縮合反応させた。得られたものは、赤外線吸収スペクトル分析および核磁気共鳴分析の結果より、粘度125センチストークスを有する次の式



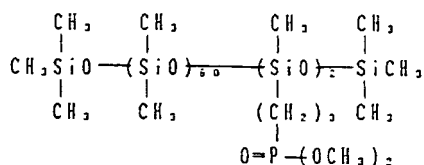
で示されるオルガノポリシロキサン(以下オルガノポリシロキサンCという)であることが確認された。

次にトルエン999部に本オルガノポリシロキサンC 1.0部を加え、均一に溶解し処理液(イ)を調製した。

この処理液に実施例1と同一のブロード生地を使用して同様にオルガノポリシロキサン処理布を作成し、これらについて実施例1と同様の

洗濯処理(3工程)、吸水性試験、オルガノポリシロキサン残存率および帯電防止性試験の測定を行なった。

比較のため、オルガノポリシロキサンCの代わりに式

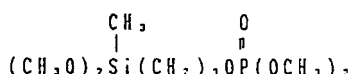


で示されるオルガノポリシロキサンD1部を用いた他は全く同様に各種処理および試験を行なった(比較例2)。

これらの結果を第1表に示した。本発明の処理剤による吸水性および帯電防止性の洗濯に対する耐久力は非常に良好であった。

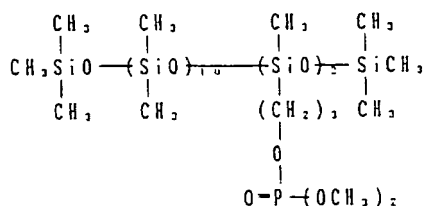
実施例3

攪はん機、温度計および還流冷却管を備えた1000mlの4つ口フラスコに、粘度35センチストークスの両末端水酸基封鎖のジメチルポリシロキサン165.2gおよび式



シロキサン残存率および帯電防止性試験の測定を行なった。

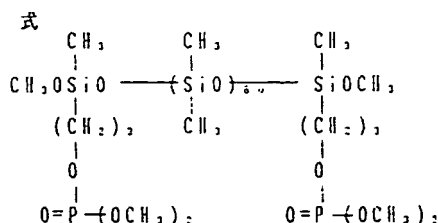
比較のため、オルガノポリシロキサンEの代わりに式



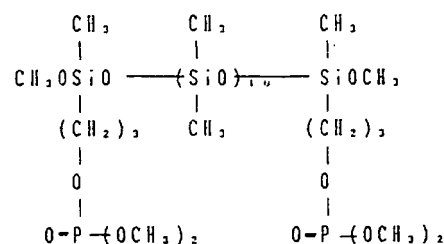
で示されるオルガノポリシロキサンF1部を用いた他は全く同様に各種処理および試験を行なった(比較例3)。

これらの結果を第1表に示した。本発明の処理剤による吸水性および帯電防止性の洗濯に対する耐久力は非常に良好であった。

実施例4



で示されるアルコキシシラン114.8gを仕込み、系内を窒素置換した後、135~140℃で3時間脱アルコール縮合反応させた。得られたものは、赤外線吸収スペクトル分析および核磁気共鳴分析の結果より、粘度52センチストークスを有する次の式

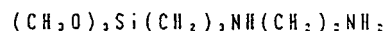


で示されるオルガノポリシロキサン(以下オルガノポリシロキサンEという)であることが確認された。

次にトルエン999部に本オルガノポリシロキサンE1.0部を加え、均一に溶解し処理液(ウ)を調製した。

この処理液に実施例1と同一のブロード生地を使用して同様にオルガノポリシロキサン処理布を作成し、これらについて実施例1と同様の洗濯処理(3工程)、吸水性試験、オルガノポリ

で示される粘度120センチストークスのオルガノポリシロキサンG20部をエチレンオキサイドの付加モル数が6のポリオキシエチレンオクタフルフェノールエーテル2部、エチレンオキサイドの付加モル数が10のポリオキシエチレンオクタフルフェノールエーテル2部および水77部を均一に混合し、これをコロイドミル乳化機を通してエマルジョンを調製した。次いで10%水酸化カリウム水溶液を用いて、PHを9.5に調整した。本エマルジョン10部に水190部、式



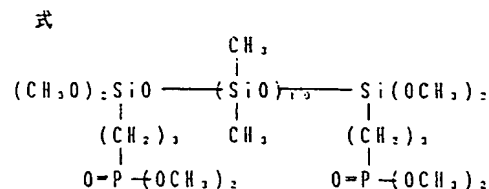
で示されるアミノシラン0.1部およびジブチル錫ジラウレート50%エマルジョン0.2部を添加して処理液(エ)を調製した。

この処理液に実施例1と同一のブロード生地を使用して同様にオルガノポリシロキサン処理布を作成し、これらについて実施例1と同様の洗濯処理、吸水性試験、オルガノポリシロキサン残存率および帯電防止性試験の測定を行なった。

結果は第1表の通りであり、アミノシランの

併用により吸水性および帯電防止性の洗濯に対する耐久性は更に向上した。

実施例 5



で示され、粘度48センチストークスを有するオルガノポリシロキサンH1.5部をエタノール98.5部に溶解し、更にメチルトリメトキシシラン0.2部およびトリエタノールアミン0.2部を加えて処理液(オ)を調製した。

この処理液に実施例1と同一のブロード生地を使用して同様にオルガノポリシロキサン処理布を作成し、これらについて実施例1と同様の洗濯処理および帯電防止性試験を行なった。その結果、摩擦帯電圧は、洗濯前750V、洗濯後830Vであり、帯電防止性の洗濯に対する耐久性は良好であった。

実施例 6

実施例4で用いたオルガノポリシロキサンG

ムでドデシルベンゼンスルホン酸を中和した(本エマルジョンをメチルアルコールにより破壊したところ、回収されたポリマーの粘度は400000センチストークスであった)。本エマルジョンを水で希釈しオルガノポリシロキサン濃度を1%にし、実施例6と同様にグリエキザール系レジンを4%を付着させた綿100%のブロード地を処理した。これを同様にパークロルエチレンにより、ドライクリーニングを行ない、吸水性およびオルガノポリシロキサン残存率を測定して、その結果を第2表に示した。

実施例 7

オルガノポリシロキサンA10部およびステアリン酸亜鉛1部を水89部に溶解し、処理液を調製して、プラズマ加工したポリエチレンテレフタレートフィルムに、1㎡当たり0.2gのオルガノポリシロキサン付着量となるようにスプレーで付着させた。付着後室温で一晩乾燥させ、130℃に加熱したオーブン中で10分間加熱処理をした。

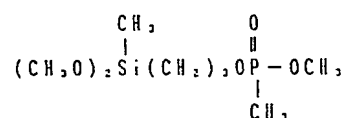
比較例としてオルガノポリシロキサンEの10%水溶液を調製し、同様にプラズマ加工した

の処理液(エ)を使用して、グリエキザール系レジンを4%を付着させた綿100%のブロード地を同様に処理した。

得られたオルガノポリシロキサン処理布を二分し、一方のオルガノポリシロキサン処理布をパークロルエチレン200ccに入れて20分間撪はんし、これをドライクリーニングとした。その後吸水性およびオルガノポリシロキサン残存率を測定し、その結果を第2表に示した。

比較例 4

水60部に、ドデシルベンゼンスルホン酸2部を均一に溶解し、これに環状ジメチルシロキサンの4量体28.5部および



で示されるシラン1.5部を撪はんしながら添加した。これをホモゲナイザー乳化機を用いて22.380kg/cm²で3回通過させてエマルジョンとした。これをゆっくり撪はんしながら85℃で2時間保持後、20℃に冷却して4時間保持して乳化重合した。その後炭酸ナトリウ

マを添加し、これを水で希釈してエマルジョンとした。これを同様にパークロルエチレンにより、ドライクリーニングを行ない、吸水性およびオルガノポリシロキサン残存率を測定して、その結果を第2表に示した。

これら2つの処理フィルムを6時間流水中に浸漬し、それぞれ処理面を下にし、60℃±2℃にセットした恒温水槽の上面を該フィルムで覆い密閉し、3時間後のフィルムの状態を観察した。その結果、本発明の処理剤であるオルガノポリシロキサンAで処理したフィルムは親水性を保持しており、フィルム内面が一様にぬれ、透明であったが、他のフィルムの内面は親水性を有しておらず、水滴が付着して曇っていた。

実施例 8

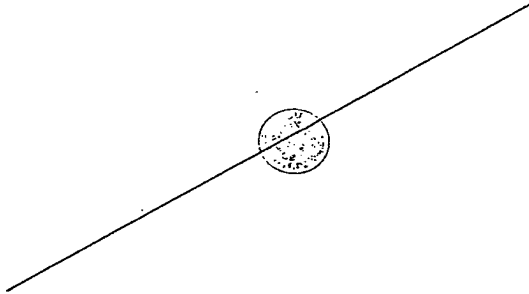
オルガノポリシロキサンAの0.5%水溶液100gを調製し、カーボンブラック粉末50gを添加後、放置、乾燥および100℃、5分間の加熱処理を行なってオルガノポリシロキサンAを1%付着させたカーボンブラック粉末を得た。

また比較例としてオルガノポリシロキサンBを用いて同様にカーボンブラック粉末を処理し、オルガノポリシロキサンBを1%付着させたカ

ーボンブラック粉末を得た。

これらのカーボンブラック 50g をそれぞれ別々に 1 l の水に添加して、3 時間撹拌し、ろ過を行なって乾燥させた。

得られたカーボンブラック粉末をそれぞれ別々に水性アクリルエマルジョン型塗料中に 5 部均一に分散して塗料を作製した。オルガノポリシロキサン A で処理したカーボンブラック粉末を添加した塗料は均一に分散され、沈降することなかったが、オルガノポリシロキサン B で処理したカーボンブラック粉末は沈降が早く、分散状態も不均一であり、本発明の固体処理剤は耐久力のある親水性を付与することができた。



[発明の効果]

本発明の固体材料処理剤は、1 分子中に少なくとも 1 つのけい素原子結合アルコキシ基とリンのアルキルエステル基を有するシロキシ基を有し、かつオルガノシロキサン単位の合計数が少なくとも 3 であるオルガノポリシロキサンを主剤とするので、耐久力のある帯電防止性および親水性を固体材料に付与することができるという特徴がある。

特許出願人 トーレ・シリコーン株式会社

第1表

特性 No.	吸水性(秒)		摩擦帯電圧(V)	洗濯後のオルガノポリシロキサン残存率(%)	
	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	
実用例1	5.1	6.8	905	990	48
	0	0	770	720	53
	0	0	660	690	56
	0	0	750	930	58
比較例1	7.7	10.3	920	1480	13
	1.0	9.6	780	1410	11
	0	9.4	690	1390	10
未処理布	12.5	10.0	1650	1610	-

第2表

特性 No.	吸水性(秒)		ドライクリーニング後のオルガノポリシロキサン残存率(%)	
	ドライクリーニング前	ドライクリーニング後	ドライクリーニング前	ドライクリーニング後
実用例6	0	1.5	42	42
	6.6	9.6	13	13
比較例4	10.8	9.5	-	-
未処理布				